

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-58540

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 61/06			B 2 9 C 61/06	
C 0 8 J 5/18	C E T		C 0 8 J 5/18	C E T
C 0 8 L 25/04	L D T		C 0 8 L 25/04	L D T
	L L Y		53/02	L L Y
// B 2 9 C 55/02			B 2 9 C 55/02	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-217453

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月19日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 田沼 学

三重県鈴鹿市平田中町 1 番 1 号 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 島村 喜代司

三重県鈴鹿市平田中町 1 番 1 号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱収縮性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 シュリンクラベルとして要求される収縮特性を備えながら、フィルムの剛性と耐衝撃性、特に印刷後のフィルムの耐衝撃性の両方が優れる熱収縮性フィルムの提供。

【解決手段】 スチレン系重合体及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体との混合樹脂組成物を延伸してなるフィルムの動的粘弾性測定で得られる損失正接の主ピークが70～100℃の範囲に存在し、該フィルムの熱処理後のフィルムの動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60～-30℃及び70～110℃の範囲に各々少なくとも一つ存在する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系重合体(A)及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)をその合計が50重量%を越える量で混合した樹脂組成物を延伸してなるフィルムにおいて、該フィルムの主延伸方向について、周波数1Hz、昇温速度6℃/minでの動的粘弾性測定で得られる損失正接の主ピークが70～100℃の範囲に存在し、かつ、該フィルムを130℃、2分間の熱処理をした後のフィルムについて、上記同様の動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60℃～-30℃の範囲に少なくとも1つ、及び70～110℃の範囲に少なくとも1つ、それぞれ存在することを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項2】 130℃、2分間の熱処理をした後のフィルムについて、周波数1Hz、昇温速度6℃/minでの動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60℃～-30℃の範囲に少なくとも1つ、及び70～110℃の範囲に2つ、それぞれ存在する、請求項1記載の熱収縮性のフィルム。

【請求項3】 スチレン系重合体(A)は、周波数1Hz、昇温速度6℃/minでの動的粘弾性測定で得られる損失正接の主ピークが70～100℃の範囲に1つ存在する、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体であって、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)は、上記同様の動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60～-30℃の範囲に1つ、及び90～115℃の範囲に1つ、それぞれ存在する、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体である、請求項1記載の熱収縮性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系重合体、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体との混合樹脂組成物を延伸してなる熱収縮性のフィルム、特にシュリンクラベル用の熱収縮性の延伸フィルム、更に詳しくは特定の動的粘弾性を示す樹脂組成物を利用して、耐衝撃性の改良を図った熱収縮性の延伸フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、スチレン系の樹脂組成物からなる熱収縮性のフィルムは、特にシュリンクラベル用のフィルムとして使用量が多く、その樹脂組成物としては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体を用いた樹脂組成物が多い。かかるビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体のみではシュリンクラベルとしての剛性が実用上不足することから、特開昭58-5355号公報に記載されるように、さらに汎用ポリスチレンをブレンドした樹脂組成とすることにより剛性を改良したものが知られている。しかしながら、かかる樹

脂組成では耐衝撃性が低下し、さらにはシュリンクラベルとしての収縮性が低下する問題がある。すなわち、汎用ポリスチレンの配合は、汎用ポリスチレンの常温における硬い特性によりフィルムとしての剛性を向上する反面、その脆い特性により装着機械での衝撃を受ける際にフィルム切れを起こしにくいといった耐衝撃性を低下する傾向にある。又汎用ポリスチレンのビカット軟化点は一般に100℃を越える温度であるが故に低温収縮性が低下する。

【0003】ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体に配合するポリスチレン系重合体としては、特開昭61-25819号公報に記載されるように、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体との共重合体を配合する技術が公知である。これは脂肪族不飽和カルボン酸誘導体がポリスチレン系重合体のビカット軟化点を下げるという効果によって、上記の汎用ポリスチレンを配合した場合の低温収縮の低下を解決したフィルムであるが、剛性の向上に反して耐衝撃性が低下する問題は残されていた。

【0004】上記の、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸系誘導体との共重合体、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体の混合樹脂組成のフィルムに関する更なる改良技術としては、特開平5-104630号公報に記載されるように、相対する2方向の熱収縮力を特定の範囲にする事で耐衝撃性を改良をする技術があるが、本来は不要である主延伸方向と直角方向の収縮があることと、印刷後の耐衝撃性の改良はまだ不充分である問題が残っている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の欠点を克服し、スチレン系重合体、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体との混合樹脂組成物を延伸してなるシュリンクラベル用の熱収縮性フィルムにおいて、シュリンクラベルとして要求される収縮特性を備えながら、フィルムの剛性と耐衝撃性の両方を実用上満足するべく改良すること、特に、実用上重要な特性である印刷後のフィルムの耐衝撃性の改良を図ることを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、スチレン系重合体(A)とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)とを混合した樹脂組成物を延伸してなるフィルム、及び該延伸フィルムを熱処理した後のフィルムが、それぞれに特定の動的粘弾性特性を有することを特徴とする熱収縮性フィルムであって、それらの特定の動的粘弾性特性が得られるフィルムとすることで、シュリンクラベルとして要求される収縮特性を備えながら、フィルムの剛性と耐衝撃性の両方の付与を実現することを見いだし、本発明に到達した。すなわち、本発明は、スチレ

ン系重合体(A)、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)とをその合計が50重量%を越える量で混合した樹脂組成物を延伸してなるフィルムにおいて、該フィルムの主延伸方向について、周波数1Hz、昇温速度6℃/minでの動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが70~100℃の範囲に少なくとも1つ存在し、かつ、該フィルムを130℃、2分間の熱処理をした後のフィルムについて、上記同様の動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60℃~-30℃の範囲に少なくとも1つ、及び70~110℃の範囲に少なくとも1つ、それぞれ存在することを特徴とする熱収縮性のフィルムである。

【0007】以下、本発明の熱収縮性フィルムについて詳しく説明する。まず、スチレン系重合体(A)は、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、tert-ブチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、α-メチルスチレン等の単量体であるビニル芳香族炭化水素の単独重合体、及び前記ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルなどの共重合可能な単量体との共重合体、及び前記ビニル芳香族炭化水素の単独重合体に軟質成分が分散したいわゆるゴム変性ポリスチレン系樹脂などから選ばれ、2種以上の組合せも可能である。前記の脂肪族不飽和カルボン酸エステルとは、アクリル酸や、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチルなどの、炭素数C2~C12のアルコールとアクリル酸とのエステル誘導体、同様にメタアクリル酸や、炭素数C2~C12のアルコールとメタアクリル酸とのエステル誘導体等である。

【0008】次に、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)はビニル芳香族炭化水素を主体とするブロックと共役ジエンを含有するブロックからなるブロック共重合体が望ましく、ビニル芳香族炭化水素とは、前述の重合体(A)で用いるビニル芳香族炭化水素と同じグループから選んだ少なくとも1種のスチレン系単量体をいい、特に一般的にはスチレンであり、共役ジエンとは、共役2重結合を有するオレフィン類で、例えば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等であるが、特に一般的には1,3-ブタジエンである。

【0009】本発明のフィルムは、該スチレン系重合体(A)とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)との混合樹脂組成物を延伸してフィルムとしたものの主延伸方向の動的粘弾性測定で得られる損失正接の主ピークが70~100℃、好ましくは75~95℃の範囲に存在する。主ピークが70℃未満であると自然収縮が大きく、又、シュリンクラベルとしての加熱収縮による装着の際に低温で急に収縮する、すなわち温度上昇に対し収縮が鋭敏になりすぎる傾向があり装着の仕上が

り不良となりやすく、実用上使い難い。主ピークが100℃を越えるとシュリンクラベルとしての低温収縮性が不足し、例えば蒸気加熱による収縮では十分に収縮しきれずに仕上がりが不良となるなどの問題があり、実用上使い難い。

【0010】延伸フィルムについての損失正接のピークが1つであることは、一般的には混合樹脂組成が相溶系であることを示し、耐衝撃性の確保には好ましいのであるが、例えば軟質成分粒子を分散させた耐衝撃性のスチレン系樹脂を配合する場合などでは、70℃より低温に別の小さいピークを有することがあり、ピークが1つであることは必ずしも必要な要件ではない。

【0011】尚、本発明における動的粘弾性は、動的粘弾性測定装置(レオメトリクス社製RSA-II)により、試料に1Hzの振動を与え、-80~125℃の温度範囲を6℃/minの昇温速度で、貯蔵弾性率(E')と損失弾性率(E'')を測定し、損失正接($\tan \delta = E''/E'$)の温度依存曲線を得て測定される。損失正接のピークとは、前記の温度依存曲線のピーク温度(曲線が数値の大きい方向に凸となる曲率をもつ場合の曲線の範囲で損失正接の最高値を与える温度)である。損失正接の主ピークとは、ピークが1つである場合はその温度であり、ピークが2つ以上である場合は最も損失正接の値が高いピークの温度である。又、主延伸方向とは延伸倍率の大きい方向であって、主延伸方向の動的粘弾性測定はその方向に振動を与えて測定される。

【0012】本発明のフィルムは、(A)と(B)の混合樹脂組成物を延伸したフィルムを、130℃、2分間の熱処理をした後のフィルムについて、前述同様の動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60℃~-30℃の範囲に少なくとも1つ、及び、70~110℃の範囲に少なくとも1つ、さらに好ましくは2つ、それぞれ存在する。このように熱処理によって特定の温度範囲にそれぞれ分かれて損失正接のピークが分離して発現することが、スチレン系重合体(A)とビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)の組合せでの混合樹脂組成物では従来みられなかった良好な耐衝撃性を付与する重要な要件である。特に、従来の延伸フィルムでは存在しなかった-60~-30℃の範囲のピークが、熱処理により発現するフィルムである事が、耐衝撃性の付与の大きな効果を与えるものであり、実用上の重要な特性である印刷後の耐衝撃性が改善される。

【0013】なお、上記の熱処理は、延伸フィルムを130℃の熱風オープン中に2分間静置する事で処理し、動的粘弾性測定は、主延伸方向について、前述同様の測定により実施される。本発明のフィルムにおけるスチレン系重合体(A)は、好ましくは、動的粘弾性測定で得られる損失正接の主ピークが70~100℃の範囲に存在する、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体である。(A)と(B)の混

合樹脂組成物を延伸してフィルムとしたのちの動的粘弾性測定で得られる損失正接の主ピークが70～100℃の範囲である要件を満たす為には、該スチレン系重合体(A)単独で、同じ範囲に損失正接の主ピークがある事が望ましいからであり、その為、一般にはガラス転移点(T_g)が100℃を超えるビニル芳香族炭化水素を脂肪族不飽和カルボン酸エステルと共重合させてT_gを下げるのである。該重合体(A)が、ビニル芳香族炭化水素と脂肪族不飽和カルボン酸エステルとの共重合体である場合、さらには、ビニル芳香族炭化水素の含有量が50～95重量%であることが好ましい。該含有量が50重量%未満であるとT_gが低くなり混合樹脂組成物の延伸フィルムの損失正接の主ピークが70℃未満となりやすく、95重量%を超えるとT_gが高くて混合樹脂組成物の延伸フィルムの損失正接の主ピークが100℃を超えやすい。

【0014】尚、スチレン系重合体(A)単独での動的粘弾性測定は、熱プレスにより0.2～1mmの厚みのシートを作成して測定用の試料とし、実施される。本発明のフィルムにおける共重合体(B)は、好ましくは、動的粘弾性測定で得られる損失正接のピークが-60～-30℃の範囲に1つ、及び90～115℃の範囲に1つ、それぞれ存在する、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体であって、ビニル芳香族炭化水素を70～100重量%含有する少なくとも1つの重合体ブロックと、共役ジエンを30～80重量%含有する少なくとも1つの重合体ブロックからなり、ビニル芳香族炭化水素の含有量が20～95重量%であるブロック共重合体である。本発明の要件の1つであるところの、熱処理によって損失正接のピークが分離して-60～-30℃の範囲に発現する要件を満たす為には、該共重合体(B)単独で-60～-30℃の同じ温度範囲に損失正接のピークがあることが望ましいからであり、さらには熱処理によって分離したもう一方のピークが70～110℃の範囲に発現する為には、該共重合体(B)単独で90～115℃の範囲に損失正接のピークがあることが望ましいからである。

【0015】共重合体(B)単独での動的粘弾性測定は、前述の(A)単独の場合と同様に測定される。上記において、好ましいとして記載したスチレン系重合体(A)と共重合体(B)は、本発明の熱収縮性フィルムの要件であるところの、混合樹脂組成物を延伸してなるフィルム、及び該延伸フィルムを熱処理した後のフィルムがそれぞれに特定の動的粘弾性特性を有すること、という要件を満たしやすい重合体であるが、必ずその要件を満たすとは限らず、要は、動的粘弾性測定による損失正接のピークで判断されるものでなければならない。

【0016】スチレン系重合体(A)、及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体(B)との混合樹脂組成物は、その合計が50重量%を超える量で混合され

ればよく、前述の動的粘弾性の特性の要件を満たせば(A)と(B)以外の他の重合体を配合しても良い。又、同様に本発明のフィルムの特性を害さない限り、公知の添加剤(熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、無機微粉体、有機微粉体、顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤など)を更に配合しても差し支えない。

【0017】本発明における樹脂組成物の混合方法は従来公知の配合方法でよく、単軸/又は2軸の押出混練機、オープンロール、2軸ローター付きの連続混練機等の熔融混練方法が好ましい例として挙げられる。本発明のフィルムは、一般に使用される1軸又は2軸の延伸設備により延伸され、例えばTダイ等による成形後のテンター延伸、バブル延伸、ロール延伸等による方法である。又、本発明のフィルムは、多層構造の少なくとも1層を構成するフィルムとしても利用できる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下に好ましい実施例、比較例を挙げて本発明を説明するが、これらは具体例の一部であって発明の範囲を限定するものではない。以下の例において%と部はすべて重量基準の%と部である。以下に記載する実施例、比較例において、それぞれの樹脂組成物をドラムブレンダーにてブレンド後、65mmφ単軸押出機を用いてTダイより押し出し、縦方向に1.2倍の延伸を行い、厚さ250μmのシートに成形した。次いでテンターにより横方向に5倍延伸して厚さ50μmのフィルムを得た。尚、テンターで横方向に延伸する際のテンターオープンの温度を、それぞれのそれぞれの樹脂組成物のビカット軟化点より12℃高い温度にして延伸した。

【0019】延伸フィルムの損失正接のピーク(2)、及び熱処理後の損失正接のピーク(3)以外の、特性や性能は、以下の方法で測定、評価を実施した。評価に用いた延伸フィルムは厚さ50μmのフィルムである。尚、以下の評価における◎は実用上問題の無いレベルであり、○はやや評価が劣るものの実用上は問題の無いレベルであり、△はやや問題があり、やや実用上の問題があるレベルであり、×は問題があり実用上使い難いレベルである。

【0020】(1)樹脂組成物のビカット軟化点：延伸フィルムとする樹脂組成物を65mmφ単軸押出機を用いてTダイより押し出し、厚さ250μmのシートに成形し、さらに該シートを用いて熱プレス成形により測定用シートとし、ASTM-D1525に準じて、荷重1kg、昇温速度20℃/minでビカット軟化点を測定した。

【0021】

(2)延伸フィルムの損失正接ピーク：前述

(3)熱処理後の損失正接のピーク：前述

(4)寸法の自然収縮：延伸フィルムの製造後23℃の

雰囲気下で2日経過後、主延伸方向に50cm、その直角方向に10cm切り出し、30℃の熱風オープン中に28日間置いた。更に23℃に1日静置した後、主延伸方向の収縮率を百分率で求めた。尚、数値は四捨五入して小数以下第1位までの数値とした。

【0022】評価としては、0.6%以下を◎、0.7~0.8%を○、0.9~1.0%を△、1.1%以上を×とした。

(5) 収縮性：10cm×10cmに切り出した延伸フィルムを70℃、及び80℃の温水中に、それぞれ10秒間浸漬した後取り出して、主延伸方向の収縮率を百分率で求めた。尚、数値は四捨五入して整数値とした。更に70℃と80℃の収縮率の差を求め数値は整数値とした。

【0023】評価は、まず低温収縮性(5)-1)として、80℃の収縮率が40%以上を◎、33~39%を○、26~32%を△、25%以下を×とした。すなわち、この数値が低過ぎると低温収縮が不足し、例えば蒸気加熱による収縮では十分に収縮しきれずに仕上がり不良となるなどの問題があると評価できる。又、収縮の温度依存性(5)-2)の評価として、70℃と80℃の収縮率の差が32%以下を◎、33~36%を○、37~40%を△、41%以上を×とした。すなわち、この数値が高過ぎると、収縮時の加熱温度の上昇に対して収縮が鋭敏となり過ぎ、装着の仕上がりでシワが残るなどの問題があると評価できる。

【0024】(6) 透明性：延伸フィルムのヘイズ値をASTM-D1003に準じて測定し、数値は四捨五入し小数以下第1位までの数値とした。透明性の評価として、該ヘイズ値が3.0%以下を◎、3.1~4.0%を○、4.1~5.0%を△、5.1%以上を×とした。

【0025】(7) フィルムの剛性：延伸フィルムの主延伸方向とその直角方向について、それぞれ引張弾性率をASTM-D882に準じて測定し、その平均値を、小数点以下は四捨五入し整数値で求めた。フィルムの剛性の評価として、上記の数値が175kg/mm²以上を◎、145~174kg/mm²を○、115~144kg/mm²を△、114kg/mm²以下を×とした。

【0026】(8) 装着仕上がり性：延伸フィルムを製袋加工し、充填容量1.5リットルのPET製ボトルに被覆し、蒸気トンネルにて、90℃の温度で6秒間加熱して、加熱収縮させた。装着仕上がり性の評価は、シワやラベルの歪みが無く外観上の問題が無いものを◎、シワやラベルの歪みがやや見られるが実用上は差し支えないものを○、シワやラベルの歪みがあり、やや外観上の問題があるものを△、シワやラベル歪みがあり実用上使いがたいと判定されるものを×とした。

【0027】(9) 印刷前の耐衝撃性：延伸フィルムの

落錐衝撃強度をASTM-D1709に準じて(ミサイル直径38mm、落下高さ66cm)測定し、数値は四捨五入して小数以下第1位まで求めた。耐衝撃性の評価は、落錐衝撃強度が5.0kg・cm以上を◎、3.0~4.9kg・cmを○、2.0~2.9kg・cmを△、1.9kg・cm以下を×とした。

【0028】(10) 印刷後の耐衝撃性：延伸フィルムを白インキ2回印刷でグラビア印刷し(希釈溶剤はIPA(2-プロパノール)と酢酸エチルを重量比率6:4で用いた)、印刷後28℃の雰囲気下で28日間経過後、(8)の測定と同様に落錐衝撃強度を測定した。印刷後の耐衝撃性の評価は、(8)の評価と同様に、落錐衝撃強度が5.0kg・cm以上を◎、3.0~4.9kg・cmを○、2.0~2.9kg・cmを△、1.9kg・cm以下を×とした。

【0029】(11) 総合評価：上記の(4)~(10)の評価を実施し、全ての評価の中で最低ランクを総合評価とした。次に、以下の実施例、比較例で用いた重合体をあらかじめ説明する。スチレン系重合体(A)として以下の(a-1)~(a-5)を用いた。

(a-1) スチレン-ブチルアクリレート共重合体[スチレン含有量：84%、損失正接のピーク：85℃]

(a-2) スチレン-ブチルアクリレート共重合体[スチレン含有量：94%、損失正接のピーク：104℃]

(a-3) スチレン-ブチルアクリレート共重合体[スチレン含有量：73%、損失正接のピーク：60℃]

(a-4) スチレン-メチルメタアクリレート共重合体[スチレン含有量：97%、損失正接のピーク：109℃]

(a-5) ポリスチレン[重量平均分子量：27万、損失正接のピーク：113℃]

又、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体

(B)として以下の(b-1)~(b-4)を用いた。

(b-1) S-B-S構造のスチレン-ブタジエンブロック共重合体[スチレン含有量：70%、ソフトブロック(ブタジエン主体の重合体ブロック)におけるブタジエンの比率：55%、損失正接のピーク：-42℃、及び108℃]

(b-2) S-B-S-B構造のスチレン-ブタジエンブロック共重合体[スチレン含有量：70%、ソフトブロック(ブタジエン主体の重合体ブロック)におけるブタジエンの比率：91%、損失正接のピーク：-78℃及び112℃]

(b-3) S-B-S構造のスチレン-ブタジエンブロック共重合体[スチレン含有量：80%、ソフトブロック(ブタジエン含有の重合体ブロック)におけるブタジエンの比率：49%、損失正接のピーク：-32℃、及び107℃]

(b-4) S-B-S-B構造のスチレン-ブタジエンブロック共重合体[スチレン含有量：80%、ソフトブ

ロック（ブタジエン主体の重合体ブロック）におけるブタジエンの比率：81%、損失正接のピーク：-65℃、及び111℃]

又、(A)及び(B)以外の重合体として、以下の(c-1)を用いた。

(c-1) S-B-S構造の水素添加スチレン-ブタジエン共重合体〔スチレン含有量：60%〕

又、以下の実施例、比較例の全ての例において、以下の添加剤を配合した。

(p-1) スミライザーGS〔商品名、住友化学(株)製、アクリレート系耐熱安定剤〕：重合体組成物の全量に対し0.3部

(p-2) スミライザーGA-80〔商品名、住友化学(株)製、ヒンダートフェノール系酸化防止剤〕：重合体組成物の全量に対し0.15部

(p-3) スミライザーTPL〔商品名、住友化学(株)製、イオウ系2次酸化防止剤〕：重合体組成物の全量に対し0.15部

【0030】

【実施例1】重合体組成物としては、表1に示すように、スチレン-ブチルアクリレート共重合体(a-1)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(b-1)を50:50の比率で準備し、さらに前述の添加剤(p-1)を0.3部、(p-2)を0.15部、(p-3)を0.15部、それぞれ準備し、ドラムブレンダーにてブレンド後、65mmφ単軸押出機を用いてTダイより押出した後、テンターオープンの温度86℃のテンターにより横方向に5倍延伸して厚さ50μmのフィルムを得た。尚、あらかじめ該樹脂組成物のビカット軟化点(1)を測定したが、表1に示すように74℃であった。

【0031】延伸して得られたフィルムについて動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率(E')と損失正接($\tan \delta$)の温度依存曲線を図1に示し、熱処理後のフィルムについて動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率(E')と損失正接($\tan \delta$)の温度依存曲線を図2に示した。又、それぞれの動的粘弾性測定で得られた損失正接のピークは表1に示した。

【0032】延伸して得られたフィルムの特性と評価は、表2に示した。表1、表2の結果から、実施例1のフィルムは、本発明のフィルムの要件である特定の動的粘弾性特性を有するフィルムであり、フィルムの剛性やシュリンクラベルとしての収縮性などが良好であるとともに耐衝撃性は充分満足できる性能である。

【0033】

【実施例2、3、比較例1、2】実施例2は、重合体組成物として、表1に示すように、スチレン-ブチルアクリレート共重合体(a-1)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(b-1)、水素添加スチレン-ブタジエン共重合体(c-1)を54:40:6の比率で準備

した。実施例3においては、実施例2の(a-1)に替えて(a-2)を、比較例1においては、同様に(a-1)に替えて(a-3)を、比較例2においては、同様に(a-1)に替えて(a-4)を配合した以外は実施例2と同じ配合で準備した。

【0034】それぞれの例における、添加剤の配合とフィルムの製造方法は実施例1と同様にして実施したが、テンターオープンの温度はそれぞれの樹脂組成物のビカット軟化点より12℃高い温度で実施した。重合体の配合組成と樹脂組成物のビカット軟化点は表1に示す。延伸して得られたフィルム、及び、熱処理後のフィルムについて動的粘弾性測定で得られた損失正接のピークを表1に、延伸して得られたフィルムの特性と評価は、表2に、それぞれ示した。

【0035】実施例2は、実施例1に対して、水素添加スチレン-ブタジエン共重合体(c-1)をさらに加えた配合としている点異なるが、本発明の要件である特定の動的粘弾性特性を維持しており、フィルムの剛性、収縮性、耐衝撃性などが良好な特性を示して、耐衝撃性に限ればむしろ好ましい傾向にあることが判る。実施例3は、延伸フィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークが99℃であって、実用上は問題ないもののやや低温収縮性が劣り装着仕上がり性もシワがやや残る結果であり、該ピークの温度が収縮不足となる上限に近い温度であることが判る。

【0036】比較例1は、延伸フィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークが60℃と低すぎて、寸法の自然収縮が大きく実用上問題があり、又収縮の温度依存性が大きく装着仕上りの評価も実用上問題がある。比較例2は、延伸フィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークが109℃と高すぎて、低温収縮性が不足し、装着時に収縮不足となって装着仕上がり性が実用上問題がある。

【0037】

【実施例4、5】実施例4は、重合体組成物として、表1に示すように、スチレン-ブチルアクリレート共重合体(a-1)、ポリスチレン(a-5)、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(b-1)を40:10:50で準備した。又、実施例5においては、実施例4の(a-1)を20%に減らしてスチレン-ブチルアクリレート共重合体(a-2)20%を加えた以外は実施例4と同じ配合で準備した。それぞれの例における、添加剤の配合とフィルムの製造方法は実施例1と同様にして実施したが、テンターオープンの温度はそれぞれの樹脂組成物のビカット軟化点より12℃高い温度で実施した。重合体の配合組成と樹脂組成物のビカット軟化点は表1に示す。

【0038】延伸して得られたフィルム、及び、熱処理後のフィルムについて動的粘弾性測定で得られた損失正接のピークを表1に、延伸して得られたフィルムの特性

と評価は、表2に、それぞれ示した。実施例4は、実施例1に対しては、(a-1)の配合量を減らしてポリスチレン(a-5)を加えた配合である点が異なるが、本発明の要件である特定の動的粘弾性特性を維持しており、フィルムの剛性、収縮性、耐衝撃性などが良好な特性を示して、フィルムの剛性に限ればむしろ好ましい傾向にあることが判る。

【0039】実施例5は、延伸フィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークが72℃であって、実用上は問題ないもの、やや自然収縮が大きく、又、収縮の温度依存性がやや大きくて装着時のラベルの歪み残り装着仕上がり性がやや劣る傾向があり、実用上良好な特性を発揮する為には該ピーク温度が下限に近い温度であることが判る。

【0040】

【実施例6、比較例3】実施例6は、実施例2に対し、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(b-1)を(b-3)に替え、比較例3は実施例2に対し、(b-1)を(b-4)に替えた以外は、それぞれ実施例2と同様の重合体と添加剤の配合、製造条件で実施し、テンターオープンの温度はそれぞれの樹脂組成物のビカット軟化点より12℃高い温度で実施した。重合体の配合組成と樹脂組成物のビカット軟化点は表1に示す。

【0041】延伸して得られたフィルム、及び、熱処理後のフィルムについて動的粘弾性測定で得られた損失正接のピークを表1に、延伸して得られたフィルムの特性と評価は、表2に、それぞれ示した。実施例6は、熱処理後のフィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークの内、最も低温にあるものが、-32℃であり、実用上は問題ないものの耐衝撃性評価がやや劣る傾向がある。すなわち、本発明のフィルムの要件の1つであるところの該ピークの存在範囲内の-60~-30℃にはあるものの、低温のピークが存在する温度としては実用上の耐衝撃性を発揮する為には上限に近い温度であることが判る。

【0042】比較例3は、熱処理後のフィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークの内、最も低温にあるものが、-62℃であり、特に印刷後の耐衝撃性がやや劣り、実用上やや問題がある。すなわち、本発明のフィルムの要件の1つであるところの該ピークの存在範囲内の-60~-30℃からはずれた温度にピークが存在し、実用上の耐衝撃性を発揮する為には存在すべき温度範囲に無いことで耐衝撃性がやや劣ることが判る。

【0043】

【比較例4、5】比較例4は、実施例1に対し、スチレン-ブタジエンブロック共重合体(b-1)を(b-2)に替え、さらに比較例5は比較例4に対し、スチレン-ブチルアクリレート共重合体(a-1)を(a-3)に替えたが、それら以外はそれぞれの例は、実施例1と同様の重合体と添加剤の配合、製造条件で実施した。テンターオープンの温度はそれぞれの樹脂組成物のビカット軟化点より12℃高い温度で実施した。重合体の配合組成と樹脂組成物のビカット軟化点は表1に示す。延伸して得られたフィルム、及び、熱処理後のフィルムについて動的粘弾性測定で得られた損失正接のピークを表1に、延伸して得られたフィルムの特性と評価は、表2に、それぞれ示した。尚、比較例4については、延伸して得られたフィルムについて動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率(E')と損失正接($\tan \delta$)の温度依存曲線を図-3に示し、熱処理後のフィルムについて動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率(E')と損失正接($\tan \delta$)の温度依存曲線を図4に示した。比較例4、比較例5ともに、熱処理後のフィルムの動的粘弾性測定における損失正接のピークが、本発明のフィルムの要件の1つであるところの該ピークの存在範囲内の-60~-30℃には存在せず、フィルムの耐衝撃性が劣りシュリンクラベルとしての実用上の問題があることが判る。

【0044】

【表1】

		重合体の配合組成										(1)樹脂組成物のビカ ット軟化点 [℃]	損失正接のピーク [℃]	
		(A) の配合 [%]					(B) の配合 [%]				t _{0.5}		(2) 延伸 フィルム (注5a)	(3) 熱処理後の フィルム (注5b)
		a 1	a 2	a 3	a 4	a 5	b 1	b 2	b 3	b 4				
実施例	1	50	-	-	-	-	50	-	-	-	-	74	83	-44 / 87 / 103
	2	54	-	-	-	-	40	-	-	-	6	69	82	-46 / 87 / 102
	3	-	54	-	-	-	40	-	-	-	6	76	99	-45 / 102
	4	40	-	-	-	10	50	-	-	-	-	77	81	-44 / 89 / 105
	5	20	-	20	-	10	50	-	-	-	-	75	72	-45 / 74 / 105
比較例	1	-	-	54	-	-	40	-	-	-	6	65	60	-47 / 66 / 101
	2	-	-	-	54	-	40	-	-	-	6	88	109	-45 / 110
実施例	6	54	-	-	-	-	-	-	40	-	6	72	84	-32 / 87 / 104
比較例	3	54	-	-	-	-	-	-	-	40	6	71	83	-62 / 86 / 103
	4	50	-	-	-	-	-	50	-	-	-	78	84	85 / 103
	5	-	-	50	-	-	-	50	-	-	-	73	62	65 / 102

【0045】

【表2】

特性及び評価																	
	(4) 寸法の 自然収縮		(5) 収縮性				(6) 透明性		(7) フィルムの 剛性		(8) 装着 仕上り 性	(9) 印刷前の 耐衝撃性		(10) 印刷後の 耐衝撃性		(11) 統 合 評 価	
	自然 収縮率 [%]	評価	加熱収縮率[%]		低温 収縮性 評価	温度 依存性 評価	ヘイズ [%]	評価	引張弾性 率 [kg/mm ²]	評価	評価	落錐衝撃 強度 [kg·cm]	評価	落錐衝撃 強度 [kg·cm]	評価	統 合 評 価	
			70℃	80℃													
実施例	1	0.5	○	16	47	○	○	1.1	○	187	○	○	9.2	○	8.7	○	○
	2	0.6	○	17	48	○	○	1.3	○	183	○	○	9.7	○	9.4	○	○
	3	0.4	○	4	36	○	○	1.4	○	198	○	○	7.9	○	7.5	○	○
	4	0.4	○	14	42	○	○	2.3	○	206	○	○	6.3	○	5.8	○	○
	5	0.7	○	20	51	○	○	2.9	○	177	○	○	6.9	○	5.5	○	○
比較例	1	1.1	×	17	54	○	△	3.1	○	153	○	△	6.9	○	5.3	○	×
	2	0.4	○	0	27	△	○	3.9	○	213	○	×	5.9	○	5.1	○	×
実施例	6	0.5	○	16	46	○	○	1.5	○	189	○	○	5.4	○	4.8	○	○
比較例	3	0.4	○	13	45	○	○	1.5	○	192	○	○	3.9	○	2.9	△	△
	4	0.5	○	15	46	○	○	1.3	○	194	○	○	2.8	△	1.4	×	×
	5	1.0	△	17	50	○	○	2.8	○	168	○	○	3.5	○	1.5	×	×

【0046】

【発明の効果】本発明の熱収縮性フィルムは、スチレン系重合体及びビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの共重合体との混合樹脂組成物を延伸してなるシュリンクラベル用の熱収縮性フィルムとするにあたり、該フィルムとその熱処理フィルムのそれぞれに特定の動的粘弾性特性を有することによって、シュリンクラベルとして要求される収縮特性を備えながら、フィルムの剛性と耐衝撃性の両方が優れた熱収縮性フィルムを提供するものであ

り、耐衝撃性の付与に関しては、特に印刷後においても十分に耐衝撃性のあるフィルムを提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の延伸フィルムについて、動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存曲線であって、▽は損失正接のピークを表す。

【図2】本発明の実施例1の延伸フィルムを熱処理したフィルムについて、動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性

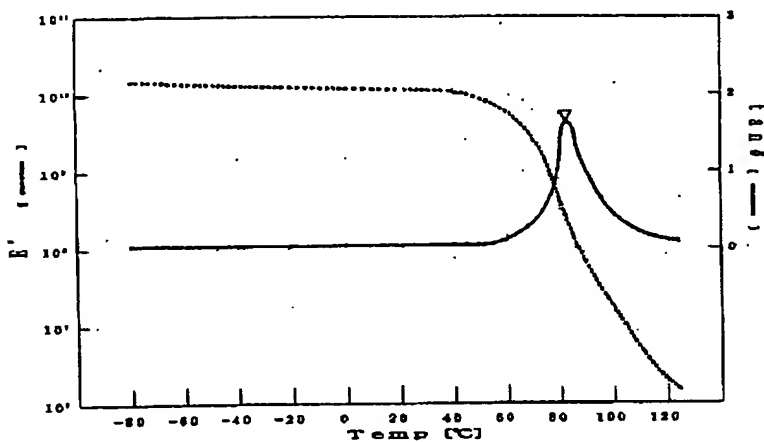
率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存曲線であって、 ∇ は損失正接のピークを表す。

【図3】本発明の比較例4の延伸フィルムについて、動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存曲線であって、 ∇ は損失正接の

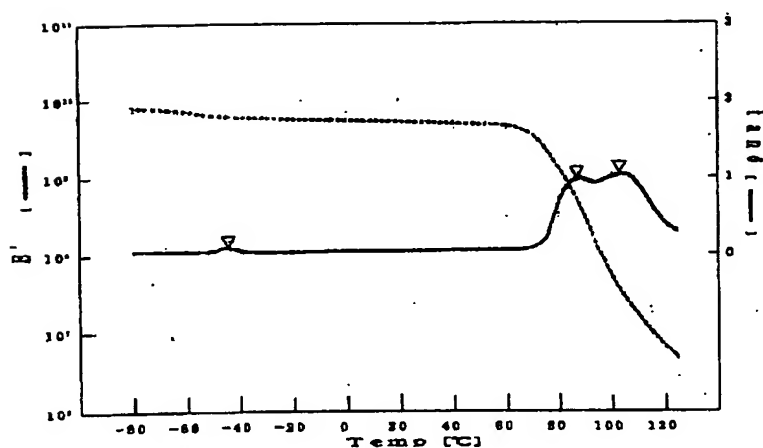
ピークを表す。

【図4】本発明の比較例4の延伸フィルムを熱処理したフィルムについて、動的粘弾性測定で得られた貯蔵弾性率 (E') と損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存曲線であって、 ∇ は損失正接のピークを表す。

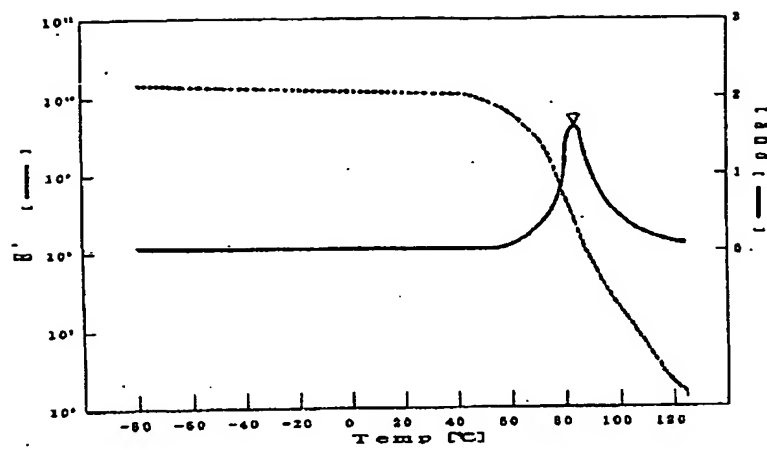
【図1】



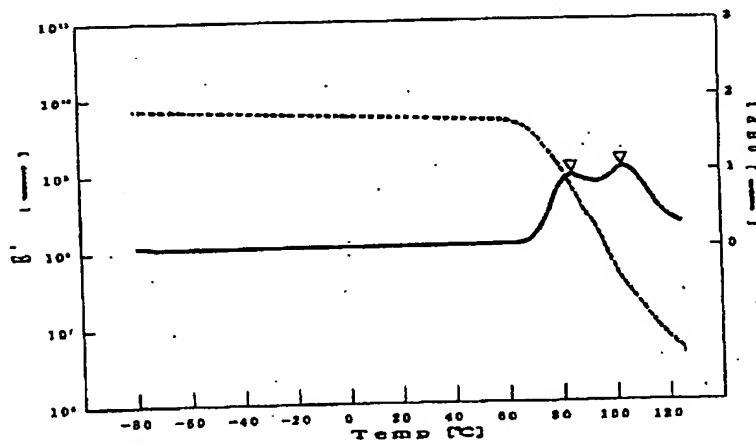
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B29K 25:00

105:02

B29L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

THIS PAGE BLANK (USPTO)